ЦВЕТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕИНАТА ЦИРКОНИЯ (IV)

С.А. Кузнецова, В.В. Козик

Томский государственный университет
E-mail: onm@xf.tsu.ru

Проведено физико-химическое исследование процессов формирования пленкообразующего раствора на основе комплексного соединения флуоресцеината циркония (IV). Показана возможность использования этих соединений для получения цветных пленок. Установлены оптимальные условия синтеза покрытий от ярко-желтого до красного цветов.

В современной технике в качестве пленочных материалов широко применяют оксидные, нитридные и металлические покрытия [1, 2]. Функциональные возможности таких пленок – это изменение химических, электрических и оптических свойств поверхности материала, повышение его устойчивости и долговечности при эксплуатации в агрессивных средах. Нанесение тонких цветных пленок позволяет решать задачи по перераспределению спектрального состава и интенсивности световых потоков, создавать источники света с необходимым спектром излучения [3]. Такие покрытия могут быть получены на основе цветных оксидов, но диапазон цветности окрашенных оксидов все еще невелик.

Целью настоящей работы было получение пленок, позволяющих расширить диапазон цветности в видимой области изделий из стекла. В качестве исходных систем для решения этих задач были выбраны комплексные соединения с органическими красителями, которые широко применяют в текстильной и лакокрасочной промышленности [4]. Цветные пленки получали из пленкообразующих растворов комплексных соединений (ПОРКС) на основе $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и ксантенового красителя – флуоресцеина. Структура флуоресцеина представлена на рис. 1.

Выбор флуоресцеина основан на том, что это соединение может образовывать окрашенные комплексы, в его строении присутствуют две функциональные группы (–OH, –COOH), по которым возможно комплексообразование. Наличие π-сопряженной системы трех бензольных колец предполагает хорошую адгезию ПОРКС с поверхностью подложки [5] в момент ее вытягивания, что в практическом отношении очень важно. Цирконий (IV) является хорошим комплексообразователем. Оксихлорид циркония растворяется в этиловом спирте, склонен к гидролизу с последующей конденсацией. Это приводит к управлению вязкостью (практически важной технологической характеристикой ПОРКС) и дает возможность получать качественные пленки требуемой толщины.

Рис. 1. *Структура флуоресцеина: а) флуоресцеин жёлтый (хиноидная форма), б) диоксифлуоран бесцветный (лактонная форма)*

ПОРКС готовили путем растворения в 96 мас. % этиловом спирте флуоресцеина и оксихлорида циркония марки «хч» в мольном соотношении 20:1 соответственно. Растворы выдерживали в течение получаса в термостате при 308 K до приобретения оранжевой окраски. Процессы формирования ПОРКС исследовали фотометрически [6] с помощью фотоколориметра ФЭК-2 при λ=440 нм,

а также методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры измеряли при помощи спектрофотометра Perkin-Elmer-595 в области 200...4000 см$^{-1}$, УФ-спектрофотометра СФ-20 в области длин волн 220...340 нм. Отнесение частот поглощения ν в ИК-спектрах проводили в соответствии с литературными данными [7–9]. Пленкообразующую способность ПОРКС изучали методом вискозиметрии. Кинематическую вязкость η измеряли при 298 K с использованием вискозиметра ВПЖ-2. Ошибка измерения составляла ±0,06 мм^2/с. Термический анализ высушенного ПОРКС при 333 K проводили с помощью дериватографа Q-1500, в температурном интервале 298...973 K.

Пленки получали из ПОРКС путем вытягивания стеклянных подложек со скоростью 2 мм/с. Термическую обработку подложек с нанесенной пленкой проводили в сушильном шкафу и муфельной печи при 333 и 598 K, соответственно. Рентгенофазовый анализ пленок выполняли с использованием дифрактометра ДРОН-3М ($Cu_{k\alpha}$-излучение, Ni-фильтр). Толщину и показатель преломления пленок определяли по стандартной методике с использованием лазерного эллипсометра ЛЭФ-3. Ошибка определения толщины и показателя преломления составляет 0,1 и 0,015 % [10]. Адгезию пленок оценивали по методу иглы и риски с использованием микротвердомера ПМТ-3. Спектры пропускания записывали на спектрофотометре СФ-20 в области длин волн 250...750 нм.

Установлено, что раствор флуоресцеина в этиловом спирте, окрашенный в желтый цвет, не обладает пленкообразующей способностью. Введение в этот раствор $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ позволяет получать равномерные по толщине пленки. Раствор приобретает пленкообразующую способность, когда вязкость (рис. 2, кривые 2, 3) достигает значений 2,58...3,20 мм^2/с. Полученный ПОРКС не требует времени для созревания и может быть использован со дня его приготовления. С целью установления процессов, протекающих в ПОРКС, исследовалось изменение вязкости спиртовых растворов (рис. 2) оксихлорида циркония (кривая 1), флуоресцеина (кривая 2) и ПОРКС (кривая 3). Уменьшение вязкости в этанольном растворе флуоресцеина в первые трое суток может быть обусловлено процессами структурного изменения растворителя за счет введения растворенного вещества [11]. Как видно из рис. 2 (кривая 2), на пятые сутки система приходит в состояние равновесия, и вязкость стабилизируется. Рост вязкости к пятым суткам, возможно, связан с ориентационным взаимодействием спирта с флуоресцеином и электростатическим притяжением между образовавшимися сольватированными ионами:

$$C_{20}H_{12}O_5+nC_2H_5OH= \\ =[C_{20}H_{11}O_5 \cdot (C_2H_5OH)_x]^- + [(C_2H_5OH)_yH]^+.$$

В спиртовом растворе $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (рис. 2, кривая 1) все процессы замедляются по истечении двух суток. Согласно данным работы [12] в растворе образуются устойчивые мицеллы полимерного гидроксида циркония следующих составов $[Zr_4(OH)_n(C_2H_5OH)_x(H_2O)_{m-x}]Cl_k$, где n=8, 12; m=16, 12; k=8, 4 и $[Zr_4(OH)_{16}(C_2H_5OH)_x(H_2O)_{8-x}]$.

Отличие зависимости вязкости ПОРКС от времени (рис. 2, кривая 3) от зависимости вязкости этанольных растворов оксихлорида циркония (кривая 1) и флуоресцеина (кривая 2) во времени свидетельствует о протекании химического взаимодействия между катионом циркония (IV) и анионом флуоресцеина, что подтверждается и данными ИК-спектроскопии.

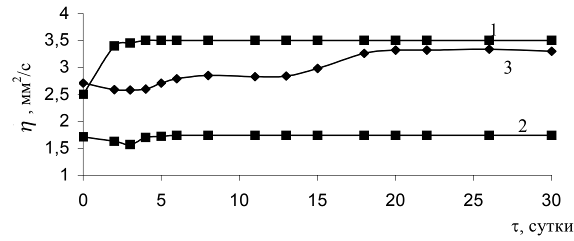


Рис. 2. *Изменение вязкости растворов во времени: 1) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$-C_2H_5OH; 2) $C_{20}H_{12}O_5$-C_2H_5OH; 3) ПОРКС-$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$-$C_{20}H_{12}O_5$-C_2H_5OH*

Анализ ИК-спектров ПОРКС (табл. 1) указывает на наличие частот, характерных для связей в сложном органическом соединении – флуоресцеине, и на существование комплексного соединения, образующегося за счет связи циркония с кислородом флуоресцеина (Zr-O ν=550...580 см$^{-1}$). Преобладание в растворе комплекса состава 1:1 подтвердили и фотометрические исследования с использованием метода Остромысленского-Жоба. Экстремум кривой ΔD – состав (где ΔD – отклонение оптической плотности от D при отсутствии комплексообразования) находится при соотношении металл : лиганд = 1:1. Таким образом, несмотря на то, что ПОРКС содержит избыток оксихлорида циркония, а флуоресцеин может вести себя как бидентатный лиганд, комплексообразование идет по одной карбоксильной группе -COO$^-$, как более реакционноспособной. Строение комплексной частицы в ПОРКС представлено на рис. 3.

Рис. 3. *Строение комплексной частицы дигидроксофлуоресцеината циркония (IV)*

Характер изменения вязкости ПОРКС свидетельствует о наличии трех этапов формирования раствора (рис. 2, кривая 3). Первый этап, сопровождающийся незначительным уменьшением вязкости, может быть связан с конкурирующими процессами структурного изменения растворителя, диссо-

циации и сольватации флуоресцеина, гидролиза оксихлорида циркония, а также комплексообразования. Увеличение вязкости на втором этапе объясняется поликонденсацией. Данное предположение подтверждается анализом ИК-спектров ПОРКС (табл. 1), в которых представлены колебания основных групп согласно этапам изменения вязкости.

Таблица 1. *Полосы поглощения в ИК-спектрах спиртового раствора оксихлорида циркония с флуоресцеином*

Отнесение частот	Частота полос, $см^{-1}$		
	6 сут.	12 сут.	20 сут.
H_2O, либо [Zr-O(H)$_2$], [Zr-OH]	440	440	440
Zr-O (связь с флуоресцеином)	550...580	590...690	660
C-H бензольного кольца	700,810	710, 810	720, 810
Zr-OH	890	890	890
C-O, либо Zr-OH	1050	1050	1050
C-OH, либо Zr-OH	1100	1100	1100
C-O ароматического кольца	1300	1300	1300
Фенолы C-OH,			
C-H бензольного кольца	1420	1420	1420
C=O	1660	1665	1620
-COO-	1930	1900	1890
-OH	2240...2400		
2490...2550	2050...2350		
2500...2650	2010...2350		
2490...2690			
бензольное кольцо	2850...2950	2850...2950	2950
H_2O	3100...3550	3250...3400	3250...3400
C_6H_5OH	3609	3400	3400

В сравнении с литературными данными [8] ν колебания COO^-, C=O групп красителя на шестые сутки смещены в низкочастотную область, что связано с влиянием растворителя. Смещение валентных колебаний связей C=O ($\Delta\nu_{к\ 12\ сут.}$=5 $см^{-1}$, $\Delta\nu_{к\ 20\ сут.}$=45 $см^{-1}$), COO^- ($\Delta\nu_{к\ 12\ сут.}$=30 $см^{-1}$, $\Delta\nu_{к\ 20\ сут.}$=10 $см^{-1}$) на различных этапах формирования ПОРКС, согласно изменению вязкости, указывает на образование полимеров между комплексными частицами флуоресцеината циркония (IV). Таким образом, формирование ПОРКС сводится к процессам гидролиза оксихлорида циркония, сольватации флуоресцеина, комплексообразования и, в конечном счете, поликонденсации комплексных частиц.

Из ПОРКС, взятого после 20 сут. выдержки со дня его приготовления, при нагревании до 393 K в течение 30 мин формируются пленки ярко-желтого цвета. При температуре отжига 573 K в течение 10 мин образуются пленки оранжевого цвета. Увеличение времени отжига до 20 мин при этой же температуре позволяет получать пленки ярко-красного цвета. При нагревании до 773 K пленка теряет окраску в течение 10 мин. Это связано с разрушением комплекса органического красителя, что доказывается данными рентгенофазового анализа. При этой температуре образуется ZrO_2 моноклинной модификации.

При увеличении времени отжига пленок и повышении температуры их формирования, изменение цвета покрытий от ярко-желтого до красного цветов связано с термическим разрушением высушенного ПОРКС. Как видно из рис. 3, на всех кривых термограммы отчетливо фиксируются три стадии разложения.

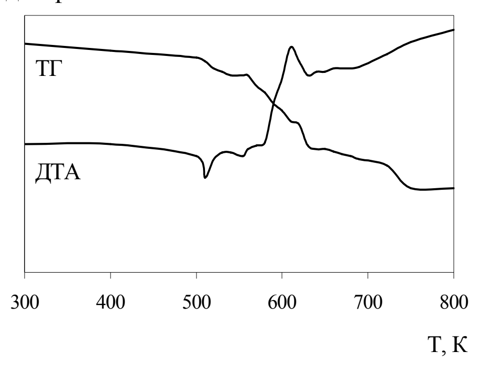


Рис. 3. *Термограмма разложения высушенного ПОРКС*

Первая стадия сопровождается ярко выраженными эндоэффектами в интервале температур 503...573 K и, видимо, связана с десорбцией молекул растворителя (C_2H_5OH), H_2O, а также HCl, который образовался по обменной реакции комплексообразования оксихлорида циркония с флуоресцеином. Вторая стадия в области 623...670 K сопровождающаяся экзоэффектом, по видимому, соответствует разложению комплекса путем удаления флуоресцеина с последующим его окислением. На третьей стадии до 780 K происходит дальнейшее разрушение комплекса с образованием диоксида циркония. Таким образом, данные термического анализа указывают на то, что изменение цвета пленок в температурном диапазоне 393...573 K связано с удалением адсорбированных молекул растворителя и продуктов реакций комплексообразования и поликонденсации.

Физические свойства пленок представлены в табл. 2, спектры пропускания – на рис. 4.

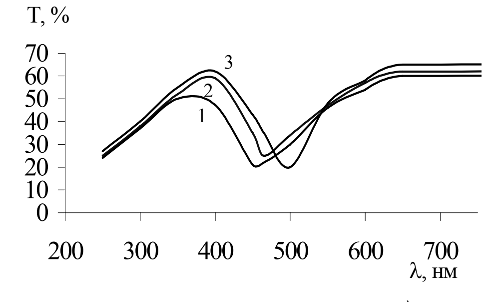


Рис. 4. *Спектры пропускания пленок: 1) желтая, 2) оранжевая, 3) красная*

Анализ спектров пропускания пленок показал, что их максимальное поглощение находится в видимой области 450...500 нм. Полученные цветные покрытия аморфны, обладают диэлектрическими свойствами, высокой адгезией, механической прочностью и химической стойкостью. Случаев растрескивания и отслаивания пленок от подложки во времени не наблюдалось.

Таблица 2. *Физические свойства плёнок*

Условия получения пленок	Цвет	Толщина, нм	Показатель преломления	Сила адгезии, кг/мм^2
T=393 K, τ=30 мин	желтый	75,86	1,92	6,1
T=573 K, τ=10 мин	оранжевый	94,62	1,98	6,6
T=573 K, τ=20 мин	красный	69,42	1,92	6,8

Выводы

1. Методом вытягивания из пленкообразующего этанольного раствора на основе $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и флуоресцеина получены на стекле цветные покрытия флуоресцеината циркония (IV). Они являются химически стойкими диэлектриками с высоким показателем преломления.
2. Оптимизированы технологические параметры (температура, время отжига) синтеза желтых (393 K, 10 мин), оранжевых (573 K, 10 мин) и красных (573 K, 20 мин) пленок.
3. Методами ИК-, УФ-спектроскопии, фотометрии и вискозиметрии установлены закономерности формирования пленкообразующего раствора во времени, включающие: гидролиз оксихлорида циркония, комплексообразование между ионом циркония и флуоресцеином в спиртовой среде и поликонденсацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Верещагин В.И., Козик В.В., Сырямкин В.И. и др. Полифункциональные неорганические материалы на основе природных и искусственных соединений. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 359 с.
2. Niyomsoan S., Grant W, Olson Dt., Mishza B. Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films // Thin Solid Films. – 2002. – V. 415. – P. 187–194.
3. Bertaux S., Reynders P., Heintz J. Sintering and color properties of nanocrystalline CeO_2 films // Thin Solid Films. – 2005. – V. 473. – P. 80–88.
4. Мельников Б.Н., Виноградова Г.И. Применение красителей. – М.: Химия, 1986. – 238 с.
5. Занберг Э.Я., Нездюров А.Л., Палеев В.И., Пономарев Д.А. Поверхностная ионизация ароматических углеводородов // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1988. – Т. 55. – Вып. 6. – С. 733–738.
6. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. – М.: Высшая школа, 1990. – 432 с.
7. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 456 с.
8. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 241 с.
9. Бурков К.А., Кожевникова Г.В., Лилич Л.С. и др. Колебательные спектры тетрамерного гидроксокомплекса циркония (IV) // Журнал неорганической химии. – 1982. – Т. 27. – Вып. 6. – С. 1427–1431.
10. Аканов А.В. Алгоритмы и программы для численного решения некоторых задач эллипсометрии. – М.: Наука, 1980. – 192 с.
11. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. – М.: Мир, 1976. – 595 с.
12. Елисон С.В., Петров К.И. Аналитическая химия Zr и Hf. – М.: Наука, 1965. – 240 с.

УДК 541.64